

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000420

International filing date: 23 February 2005 (23.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR  
Number: 0401826  
Filing date: 24 February 2004 (24.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 03 MAI 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planche', enclosed within a large, stylized oval loop.

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

ETABLISSMENT PUBLIC NATIONAL

CRÉE PAR LA LOI N° 51-444 DU 19 AVRIL 1951



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS CEDEX 08 PARIS 34 SP

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 510 - W / 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI		<b>RESERVÉ À L'INPI</b> 24 FEV. 2004		<b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> ATOFINA Département Propriété Industrielle Monsieur Tarek SARRAF 4 - 8, cours Michelet LA DEFENSE 10 92091 PARIS LA DEFENSE	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> AM 2015 - TS/fo					
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>			
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale		N°	Date		
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date		
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date		
Demande de brevet initiale		N°	Date		
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> COMPOSITION RÉTICULÉE À TRANSFORMATION THERMOPLASTIQUE COMPRENANT UN COPOLYMÈRE SÉQUENCÉ TRIBLOCS, SON PROCÉDÉ D'OBTENTION ET SES UTILISATIONS					
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique			
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA			
Prénoms					
Forme juridique					
N° SIREN		3 1 9 6 3 2 7 9 0			
Code APE-NAF					
Domicile ou siège	Rue	4-8, cours Michelet			
	Code postal et ville	19 2 8 0 0 PUTEAUX			
	Pays	FRANCE			
Nationalité		Française			
N° de téléphone (facultatif)		01 49 00 80 80		N° de télécopie (facultatif) 01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif)					
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»					

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU <b>24 FEV 2004</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>75-INPI-PARIS 34 SP</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI <b>0401826</b>		Réservé à l'INPI	DB 540 W / 210502
<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		<b>Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques</b>	
Nom		SARRAF	
Prénom		Tarek	
Cabinet ou Société		ATOFINA	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		10633	
Adresse	Rue	DRDC / DPI 4 - 8, cours Michelet - LA DEFENSE 10	
	Code postal et ville	92 10 19 11   PARIS LA DEFENSE Cedex	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)		01 49 00 81 87	
N° de télécopie (facultatif)		01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif)		tarek.sarra@atofina.com	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes			
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		<b>Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)</b>	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		<b>Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt</b> <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG [ ] [ ] [ ] [ ] [ ]	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>  Tarek SARRAF		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  	

La présente invention se rapporte à une composition réticulée à transformation thermoplastique, à son procédé de fabrication et à ses utilisations. Elle décrit particulièrement une composition réticulée à transformation thermoplastique comprenant un élastomère et un copolymère séquencé tribloc, son procédé d'obtention basé sur une réticulation à haute température et ses utilisations.

La composition réticulée de l'invention trouve ses applications dans la fabrication de certains articles tels que les joints et garnitures d'isolation ainsi que les conduits pour transfert des fluides comme ceux utilisés dans l'industrie automobile, par exemple dans les circuits de freinage ou de refroidissement. Pour ce genre d'applications il est souhaitable de disposer de matériaux qui, tout en présentant des propriétés semblables à celles des élastomères et notamment, une aptitude à supporter des déformations importantes sans rupture et une capacité à retrouver leur géométrie initiale après des sollicitations du type allongement ou compression, même répétées, ainsi qu'une bonne tenue à la chaleur, aux agents chimiques et aux intempéries, peuvent être mis en oeuvre par les techniques et le matériel qu'utilisent les transformateurs de matières thermoplastiques, et ce, principalement, pour permettre le recyclage de ces articles ainsi que celui des déchets produits au cours de leur fabrication, recyclage que n'autorise pas l'utilisation d'élastomères.

Aussi, a-t-on proposé dans US-A-4 130 535 des "élastomères thermoplastiques" à base de polyoléfines qui présentent une structure constituée par une matrice de polypropylène non réticulée et des nodules de terpolymère éthylène/propylène/diène (EPDM) réticulés, de manière à présenter à la température d'utilisation -qui est inférieure à la température de fusion du polypropylène- un comportement analogue à celui des élastomères après vulcanisation, tandis que leur chauffage au-dessus de cette température de fusion permet de les mettre en oeuvre comme des matières thermoplastiques.

Si ces matériaux présentent effectivement un certain nombre de propriétés équivalentes à celles des élastomères, ils montrent toutefois une

déformation rémanente à l'allongement importante (supérieure à 50%) à des températures supérieures à 100°C, ce qui rend leur utilisation peu appropriée à la fabrication d'articles destinés à être utilisés dans des zones où règnent des températures de plus de 100°C comme peuvent l'être les joints et garnitures  
5 d'isolation et/ou d'étanchéité ou encore les conduits, tuyaux, tubes et analogues prévus pour assurer le transfert de fluides dans le compartiment moteur d'une automobile.

Pour résoudre ce problème EP 0840763B1 propose une solution basée sur l'utilisation d'un élastomère réticulé à transformation thermoplastique obtenu  
10 par la réticulation d'un mélange, désigné plus loin par « Végaprène », comprenant un élastomère à base de poly(octène/éthylène) obtenu par catalyse métallocène et polyoléfine greffée anhydride maléique. Bien que cette solution soit satisfaisante, elle reste néanmoins limitée à certaines applications.

En effet, les propriétés des mélanges sont en général différentes de  
15 celles prévues par une simple interpolation linéaire de celles des constituants pris séparément (élastomères et plastiques). Des effets de synergie peuvent parfois être présents mais il existe d'autres cas où les propriétés sont légèrement inférieures. Ceci peut se relier à la morphologie des différentes phases, à la distribution des charges et plastifiants, à la nature des interfaces  
20 ou à la distribution des ponts de vulcanisation dans les différentes phases. Pour pallier ces phénomènes on fait généralement appel à des agents compatibilisants ou à des co-agents qui sont coûteux et difficiles à incorporer dans les mélanges.

En particulier dans le cas des propriétés de résistance à des sollicitations  
25 répétées le comportement en fatigue des composés est primordial. Ceci peut être obtenu à l'aide de co-agents tels le méthacrylate de zinc. Toutefois en raison de la polarité de ce composé celui-ci est difficile à disperser dans les mélanges. De plus sa forte réactivité avec le métal à haute température conduit à des mélanges qui adhèrent aux outils de mélangeage. Il est par conséquent  
30 peu utilisé. Une autre propriété intéressante peut être la résistance à un allongement élevé. Cette caractéristique est difficile à obtenir avec les mélanges décrits dans EP 0840763 B1.

Enfin dans certains cas l'amélioration de la Déformation Rémanente à la Compression, désignée généralement par DRC, obtenue par l'application du procédé décrit dans EP 0840763 B1 peut se révéler insuffisante.

5 Pour résoudre les problèmes décrits précédemment et bien d'autres la demanderesse a trouvé une solution basée sur une composition réticulée à transformation thermoplastique comprenant au moins un élastomère et au moins un copolymère séquencé tribloc et éventuellement une polyoléfine greffée.

10 La solution trouvée par la demanderesse permet de résoudre les problèmes cités précédemment sans modifier les autres caractéristiques mécaniques des mélanges (propriétés dynamiques, dissipation, dureté, rebond...). Le mélange est facile à disperser suivant la méthode décrite dans la présente invention. De plus il présente l'avantage de ne pas adhérer aux instruments.

15 Le premier objet de l'invention est donc une composition réticulée à transformation thermoplastique comprenant en parties en masse :

- 20 à 100 parties d'élastomère (I),
- 2 à 50 parties de copolymère séquencé triblocs (II), et
- 0 à 50 parties de polyoléfine greffée (III).

20 Au sens de la présente invention, l'élastomère (I) peut être choisi dans le groupe comprenant les caoutchoucs naturels (NR), les caoutchoucs synthétiques (BR), les élastomères à polymérisation par catalyse métallocène, les poly(éthylène/propylène)(EPM), les poly(éthylène/propylène/diène) (EPDM), les polyacrylates à chaîne longue tels que le polyacrylate de butyle ou le  
25 polyacrylate d'éthyle 2-héxyle et les élastomères fluorés (FPM) comme les copolymères à base de tétrafluoroéthylène. On peut en citer à titre indicatif ceux commercialisés par la société Dupont de Nemours sous la marque VITON.

Par caoutchouc synthétique (BR) on entend les polydiènes conjuguées telles que le polybutadiène, le polyisoprène et leurs copolymères séquencés ou  
30 statistiques.

Au sens de la présente invention, on entend par élastomère à polymérisation par un catalyseur métallocène, tout élastomère constitué par un



homopolymère, un copolymère ou un terpolymère dont la polymérisation a été réalisée au moyen d'un catalyseur métallocène tels que les poly(octène/éthylène) appelés encore polyoctènes, qui sont disponibles auprès de la Société DU PONT sous la dénomination commerciale ENGAGE.

5            Selon l'invention le copolymère séquencé tribloc (II) répond à la formule générale suivante :

Y-B-Y' dans laquelle B est un bloc à caractère élastomère, Y et Y' peuvent être de composition chimique identique ou non. Ils sont thermodynamiquement incompatibles avec le bloc B.

10           Le bloc B est un élastomère pouvant appartenir à la famille des polyoléfines, polyacrylates, polyurethanes polyethers tels que polyoxyéthylène ou polyoxypropylène, élastomères nitriles. Notamment le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut être un alcène tel que l'isobutylène, un acrylate ou un méthacrylate à chaîne longue tel que l'acrylate de butyle ou  
15 l'acrylate de 2-éthyl-hexyle ou un diène choisi parmi le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène.

B est choisi avantageusement parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, ou encore parmi les poly(diènes) partiellement ou totalement hydrogénés selon les  
20 techniques habituelles. Parmi les polybutadiènes on utilise avantageusement ceux dont la température de transition vitreuse, Tg, est la plus faible, par exemple le polybutadiène-1,4 de Tg (vers -90°C) inférieure à celle du polybutadiène-1,2. (vers 0°C).

De préférence les blocs B sont constitués en majorité de polybutadiène-  
25 1,4.

Avantageusement la Tg de B est inférieure à 0°C et de préférence inférieure à -40°C.

Y et Y' peuvent être obtenus par la polymérisation d'au moins un monomère choisi dans le groupe contenant le styrène et les méthacrylates à  
30 chaîne courte tels que le méthacrylate de méthyle.

Préférentiellement Y' désigné ci-après par M est constitué de monomères de méthacrylate de méthyle ou contient au moins 50% en masse

de méthacrylate de méthyle, de préférence au moins 75% en masse de méthacrylate de méthyle. Les autres monomères constituant ce bloc peuvent être des monomères acryliques ou non, être réactifs ou non. A titre d'exemples non limitatifs de fonctions réactives on peut citer : les fonctions oxiranes, les  
5 fonctions amines, les fonctions anhydrides, les fonctions acides carboxyliques. Le monomère réactif peut être un monomère hydrolysable conduisant à des acides. Parmi les autres monomères pouvant constituer le bloc Y' on peut citer à titre d'exemples non limitatifs le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate de tertio-butyle.

10       Avantageusement M est constitué de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) syndiotactique à au moins 60%.

Lorsque Y est de composition chimique différente de Y', comme dans le cas des exemples ci-dessous, Y est désigné par S. Ce bloc peut être obtenu par la polymérisation de composés vinylaromatiques tels que par exemple le  
15 styrène, l' $\alpha$ -méthyl styrène, le vinyltoluène, les vinylpyridines. La Tg de Y (ou S) est avantageusement supérieure à 23°C et de préférence supérieure à 50°C.

Le copolymère triblocs, Y-B-Y', selon l'invention est désigné par la suite par S-B-M.

Selon l'invention le S-B-M a une masse molaire moyenne en nombre qui  
20 peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 20000 et 200000 g/mol. Le tribloc S-B-M avantageusement a la composition suivante exprimée en fraction massique, le total étant 100% :

M : entre 10 et 80% et de préférence entre 15 et 70%.

B : entre 2 et 80% et de préférence entre 5 et 70%.

25 S : entre 10 et 88% et de préférence entre 5 et 85%.

Selon l'invention le copolymère séquencé (II) peut contenir au moins un dibloc S-B dans lequel les blocs S et B ont les mêmes propriétés que les blocs S et B du tribloc S-B-M. Ils sont constitués des mêmes monomères et éventuellement comonomères que les blocs S et les blocs B du tribloc S-B-M.

30       Le dibloc S-B a une masse molaire moyenne en nombre qui peut être comprise entre 5000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 10000 et 200000 g/mol. Le dibloc S-B est avantageusement constitué d'une

fraction massique en B comprise entre 5 et 95% et de préférence entre 15 et 85%.

Le mélange de dibloc S-B et de tribloc S-B-M est désigné ci-après SBM. Ce mélange comprend avantageusement entre 5 et 80% de dibloc S-B pour  
5 respectivement de 95 à 20% de tribloc S-B-M.

Un avantage de ces compositions à blocs, SBM, est qu'il n'est pas nécessaire de purifier le S-B-M à l'issue de sa synthèse.

La polyoléfine greffée selon l'invention est choisie dans le groupe comprenant les polyéthylènes, les polypropylènes et les  
10 poly(éthylène/propylène) greffés d'acide acrylique, d'anhydride maléique ou de méthacrylate de glycidyle.

Selon une autre disposition avantageuse de l'invention, l'élastomère réticulé à transformation thermoplastique comprend, de plus, un poly(éthylène/propylène) (EPM) ou un poly(éthylène/propylène/diène) (EPDM)  
15 dont la présence permet de lui conférer un caractère plus élastique.

De manière avantageuse, la composition réticulée à transformation thermoplastique conforme à l'invention peut, également, renfermer un élastomère polyacrylique tel qu'un terpolymère d'éthylène, d'acrylate et d'acide acrylique ou un terpolymère de styrène, d'acrylonitrile et d'acrylate, qui joue le  
20 rôle d'agent anti-ultraviolets et d'agent filmogène et qui permet d'améliorer l'aspect de surface de la composition lorsque celle-ci est mise en oeuvre par extrusion. Lorsqu'un tel élastomère polyacrylique est utilisé, il l'est de préférence à raison de 2 à 20 parties en masse pour 100 parties en masse du mélange élastomère / copolymère séquencé triblocs.

De manière également avantageuse, la composition de l'invention peut contenir, de plus, un plastifiant dont la présence permet d'augmenter sa fluidité et, partant, de faciliter sa mise en oeuvre, ainsi que d'ajuster la dureté des produits issus de cette mise en oeuvre en fonction d'une valeur de dureté recherchée. De préférence, ce plastifiant est un plastifiant paraffinique du type  
25 de ceux commercialisés par la Société TOTAL sous la dénomination commerciale PLAXENE ou par la Société EXXON sous la dénomination commerciale FLEXON, et est utilisé à raison de 5 à 120 parties en masse pour  
30

100 parties en masse du mélange élastomère/copolymère triblocs et éventuellement polyoléfine greffée.

Toutefois, d'autres plastifiants tels qu'un polyalkylbenzène peuvent également convenir.

5        La composition peut renfermer, aussi, des charges du type charges claires : silices, carbonates, argiles, craie, kaolin,... ou noirs de carbone. L'utilisation de ces derniers s'est révélée particulièrement avantageuse car ils permettent, non seulement de moduler certaines propriétés mécaniques de la composition conforme à l'invention telles que la résistance à la rupture ou les  
10 modules de traction, mais aussi de lui conférer une excellente résistance à l'action des ultraviolets. Lorsque de telles charges sont présentes dans la composition, elles le sont avantageusement à hauteur de 5 à 100 parties en masse pour 100 parties en masse du mélange élastomère/copolymère triblocs et éventuellement polyoléfine greffée.

15        La composition réticulée à transformation thermoplastique peut contenir, en outre, d'autres adjuvants classiquement employés dans l'industrie des polymères comme, par exemple, des antistatiques, des lubrifiants, des antioxydants, des agents de couplage, des colorants, des agents de mise en oeuvre ou encore des promoteurs d'adhérence selon les propriétés que l'on  
20 souhaite lui donner pour autant, bien entendu, que ces adjuvants soient compatibles entre eux.

La composition conforme à l'invention est dite "réticulée" en raison de ce que sa préparation implique une réticulation de la matrice élastomérique qui la constitue.

25        De ce fait, la composition conforme à l'invention contient, avant réticulation, au moins un système de réticulation comprenant un ou plusieurs agents de réticulation convenablement choisis selon la nature des polymères entrant dans sa constitution et un ou plusieurs promoteurs de réticulation dont la fonction est d'activer la cinétique de la réaction et d'augmenter la densité de  
30 réticulation.

Selon une disposition préférée de l'invention, ce système de réticulation comprend comme agent(s) de réticulation, un ou plusieurs peroxydes

organiques choisis parmi le groupe comprenant le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de 1,3-bis-(t-butyl-isopropyl)-benzène, le peroxyde de 2,5-diméthyl-2,5-bis-t-butylhexane et le 1,1-bis-( t-butyl)-3,3,5-triméthylcyclohexane, et comme promoteur(s) de réticulation, un ou plusieurs composés choisis parmi le

5 groupe comprenant l'oxyde de zinc, l'acide stéarique, le N,N-m-phénylène-dimaléimide, les cyanurates de triallyle ou de triisoallyle, les méthacrylates (comme les méthacrylates de tétrahydrofurfuryle ou de 2-phénoxyéthyle), les diméthacrylates (comme les diméthacrylates d'éthylène glycol, de tétraéthylène glycol, de 1,4- butanediol ou de zinc), les triméthacrylates (comme le

10 triméthacrylate de triméthylolpropane) et les diacrylates (comme le diacrylate de zinc).

Selon une autre disposition préférée de l'invention, le système de réticulation est un système basé sur le soufre qui comprend, outre de l'oxyde de zinc et/ou de l'acide stéarique comme promoteur(s) de réticulation, un ou

15 plusieurs accélérateurs donneurs de soufre tels que la 4,4- dithiomorpholine, le disulfure de tétraméthylthiurame, le tétrasulfure de dipentaméthyléthiurame ou le dibutyldithiocarbamate de zinc, et, éventuellement, un agent anti-réversion tel que le 1,3-bis-(citraconimido-méthyl)benzène.

Selon une disposition particulièrement préférée de l'invention, le système

20 de réticulation comprend comme agent de réticulation, une résine phénolique choisie parmi les résines méthyl- phénolformaldéhyde et bromo-méthyl-phénolformaldéhyde alkylées réactives, et comme promoteur de réticulation, un polymère chloré tel qu'un polyéthylène chloré ou chlorosulfoné ou un polychloroprène, éventuellement associé à de l'oxyde de zinc et/ou de l'acide

25 stéarique. En effet, ce dernier système de réticulation permet d'obtenir des élastomères qui, outre de présenter des propriétés mécaniques et de rémanence à l'allongement et à la compression extrêmement satisfaisantes, se caractérisent par un bel aspect de surface.

Dans tous les cas, le ou les agents de réticulation sont, de préférence,

30 présents dans l'élastomère à hauteur de 1 à 10 parties en masse pour 100 parties en masse du mélange élastomère/copolymère triblocs et éventuellement polyoléfine greffée, tandis que le ou les promoteurs de réticulation sont, de

préférence, présents à hauteur de 0,5 à 12 parties en masse pour 100 parties en masse du mélange.

Lorsque le système de vulcanisation est un système à base de soufre, le ou les accélérateurs donneurs de soufre sont, quant à eux, de préférence  
5 présents dans l'élastomère à hauteur de 1 à 7 parties en masse pour 100 parties en masse du mélange élastomère/copolymère triblocs et éventuellement polyoléfine greffée.

Conformément à l'invention, la réticulation de la composition peut être réalisée au moyen de deux systèmes de réticulation. A titre d'exemple, on peut  
10 utiliser conjointement un système de réticulation basé sur le soufre et un système de réticulation basé sur les peroxydes organiques ou un système de réticulation basé sur une résine phénolique et un système de réticulation basé sur les peroxydes organiques.

La composition conforme à l'invention est, par ailleurs, dite "à  
15 transformation thermoplastique" car sa transformation par les techniques et le matériel utilisés par la mise en oeuvre des matières thermoplastiques : thermoformage, moulage par injection, extrusion, formage... s'est révélée extrêmement aisée.

Les compositions réticulées à transformation thermoplastique conformes  
20 à l'invention, tout en présentant des propriétés mécaniques en termes de dureté, de résistance à la rupture et d'allongement à la rupture équivalentes à celles des élastomères thermoplastiques de l'art antérieur précédemment évoqués, ont de meilleures propriétés de rémanence à la compression et à l'allongement que ces derniers. Cet avantage s'observe non seulement à court  
25 terme mais également à long terme où les compositions conformes à l'invention manifestent une tendance moindre au fluage.

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une composition réticulée à transformation thermoplastique tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce qu'il comprend le mélange d'un élastomère et d'un  
30 copolymère séquencé triblocs en présence éventuellement d'une polyoléfine greffée, d'un plastifiant, de charges et/ou d'adjuvants, et la réticulation de ce

mélange par un système de réticulation convenablement choisi à une température appropriée.

Selon un mode de mise en oeuvre préféré du procédé conforme à l'invention, la température à laquelle est effectuée la réticulation est comprise  
5 entre 150 et 200°C.

Selon un mode de mise en oeuvre particulièrement préféré du procédé conforme à l'invention, celui-ci comprend :

- a) le mélange de l'élastomère, du copolymère séquencé triblocs et du système de réticulation en présence, éventuellement, de la polyoléfine greffée, de l'élastomère polyacrylique, du plastifiant, des charges et/ou des  
10 adjuvants ;
- b) le chauffage de ce mélange à une température comprise entre 150 et 200°C, et
- c) son maintien à cette température pendant un temps compris entre 1 et 15  
15 minutes.

Ce procédé peut être mis en oeuvre dans un mélangeur interne ou, en variante, dans une extrudeuse bi-vis ou un co-malaxeur du type BUSS. La masse résultante est, selon le cas, calandree ou extrudée, puis refroidie et soumise à une granulation. Les granulés ainsi obtenus sont prêts à être  
20 transformés - par chauffage de ces granulés en feuilles, plaques, profilés, tubes ou autres produits désirés.

La présente invention a aussi pour objet l'utilisation d'une composition réticulée à transformation thermoplastique tel que défini ci-avant pour la fabrication de joints et garnitures d'isolation et/ou d'étanchéité tels qu'employés  
25 pour l'isolation thermique, phonique et/ou l'étanchéité à l'eau et à l'humidité, notamment dans le bâtiment et par l'industrie automobile (garnitures de portières par exemple).

La présente invention a, en outre, pour objet l'utilisation d'une telle composition dans la fabrication de conduits, de tubes, de tuyaux, de tubulures,  
30 de raccords ou analogues pour le transfert de fluides. A titre d'exemples, on peut citer les conduites, tuyaux et autres éléments prévus pour l'acheminement des fluides qui sont utilisés par l'industrie automobile dans les circuits de

freinage, de refroidissement, d'assistance de direction ou encore de climatisation.

La présente invention sera mieux comprise à l'aide du complément de description qui suit et qui se réfère à des exemples de réalisation de l'élastomère réticulé à transformation thermoplastique conforme à l'invention.

Parmi les compositions préférées de l'invention on peut citer à titre d'exemples non limitatifs les trois compositions suivantes :

1. compositions NR/BR pour applications dynamiques : butées, support moteur,
- 10 2. compositions EPDM, Végaprène 3 pour application statique : joint
3. compositions Végaprène 2 pour application du type enrobage câble, tuyau.

Il va de soi, toutefois, que ces exemples sont donnés uniquement à titre d'illustrations de l'objet de l'invention dont ils ne constituent en aucune manière une limitation.

#### EXEMPLES :

Différentes formulations ont été préparées selon le mode suivant : on introduit dans un mélangeur interne et sous un cisaillement approprié les ingrédients nécessaires à la réalisation de la composition réticulée. Tout en poursuivant le cisaillement, on porte la température interne des mélangeurs à une valeur de 170°C et, lorsque cette température est atteinte, on y maintient les mélanges pendant 5 minutes environ. On refroidit les masses ainsi obtenues à la sortie des mélangeurs et on les soumet à une granulation.

On détermine :

- la dureté Shore A selon la méthode décrite dans la norme NF T 46-052,
- la résistance à la rupture (R/R) et l'allongement à la rupture (A/R) selon la méthode décrite dans la norme ISO 37, de chacune des compositions ainsi préparées, ainsi que :
- 30 - la déformation rémanente à la compression (DRC) au terme d'une compression de 25% appliquée pendant 22 heures à 100°C, selon la méthode décrite dans la norme ISO 815, et



- la déformation rémanente à l'allongement (DRA) au terme d'un allongement de 20% appliqué pendant 70 heures selon la méthode décrite dans la norme ISO 2285.

Les tableaux suivants résument les compositions étudiées, exprimées en parts, ainsi que les résultats obtenus.

A noter que les compositions référencées (a) ne contiennent pas de copolymères triblocs et constituent donc des exemples comparatifs.

Tableau 1 : Compositions à base de NR/BR

Référence	a	b	c	d	e
NR	80	80	80	80	80
BR	20	20	20	20	20
SBM 012		5	10	20	30
ZnO	20	20	20	20	20
Acide stéarique	2	2	2	2	2
NOIR	20	20	20	20	20
Plastifiant	4	4	4	4	4
Protecteurs	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Accélérateurs	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Soufre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

DC	7,1	9,26	8,83	7,73	5,69
Dureté	44	47	49	53	55
Contrainte rupture (MPa)	18,3	18,4	20,5	22,5	21,4
écart-type (MPa)	1,1	0,9	1,2	0,9	1,1
M50% (MPa)	0,73	0,89	0,87	1,07	1,04
M100% (MPa)	1,12	1,39	1,37	1,69	1,57
M200% (MPa)	2,09	2,72	2,78	3,44	3
M300% (MPa)	3,76	5,01	5,15	6,26	5,27
Déchirement delft (kN/m)	14,3	16,6	37,0	38,7	48,0
écart-type (MPa)	2,1	0,8	2,9	2,6	8,1
DRC 22h à 100°C ss 25%	42	42	51	56	54
Rebond (%) Zwick	74	74	72	66	57

Tableau 2 : Formulations à base de NR

Référence	a	b	c	d
NR	100	100	100	100
SMB 012		5	7	10
ZnO	20	20	20	20
Acide stéarique	2	2	2	2
Protecteurs	4,5	4,5	4,5	4,5
Accélérateurs	1,5	1,5	1,5	1,5
Soufre	1,5	1,5	1,5	1,5

  

DC	6,76	6,19	6,64	5,52
Dureté	39	38	41	46
Contrainte rupture (MPa)	15,6	16,4	18,4	19,4
écart-type (MPa)	1,5	1,3	0,7	0,7
Allongement rupture (%)	650	620	660	670
écart-type (%)	20	25	10	10
M50% (MPa)	0,52	0,62	0,62	0,77
M100% (MPa)	0,77	0,87	0,88	1,04
M200% (MPa)	1,22	1,32	1,37	1,52
M300% (MPa)	1,77	1,94	2,06	2,22
Déchirement delft (kN/m)	8,5	9,0	12,1	15,7
écart-type (MPa)	1,1	0,3	1,0	1,1
DRC 22h à 100°C ss 25%	40	38	42	43
Rebond (%) Zwick	82	78	79	77

- 5 A la lecture des tableaux 1 et 2 on constate qu'il y a amélioration importante du déchirement Delft qui est indicatif d'un meilleur comportement en fatigue (sous sollicitations mécaniques répétées) et ce sans que les autres caractéristiques importantes pour l'application soient modifiées (DRC, rebond).

Tableau 2 : Formulations à base de NR

Référence	a	b	c	d
NR	100	100	100	100
SMB 012		5	7	10
ZnO	20	20	20	20
Acide stéarique	2	2	2	2
Protecteurs	4,5	4,5	4,5	4,5
Accélérateurs	1,5	1,5	1,5	1,5
Soufre	1,5	1,5	1,5	1,5

DC	6,76	6,19	6,64	5,52
Dureté	39	38	41	46
Contrainte rupture (MPa)	15,6	16,4	18,4	19,4
écart-type (MPa)	1,5	1,3	0,7	0,7
Allongement rupture (%)	650	620	660	670
écart-type (%)	20	25	10	10
M50% (MPa)	0,52	0,62	0,62	0,77
M100% (MPa)	0,77	0,87	0,88	1,04
M200% (MPa)	1,22	1,32	1,37	1,52
M300% (MPa)	1,77	1,94	2,06	2,22
Déchirement delft (kN/m)	8,5	9,0	12,1	15,7
écart-type (MPa)	1,1	0,3	1,0	1,1
DRC 22h à 100°C ss 25%	40	38	42	43
Rebond (%) Zwick	82	78	79	77

- 5 A la lecture des tableaux 1 et 2 on constate qu'il y a amélioration importante du déchirement Delft qui est indicatif d'un meilleur comportement en fatigue (sous sollicitations mécaniques répétées) et ce sans que les autres caractéristiques importantes pour l'application soient modifiées (DRC, rebond).

Tableau 3 : Compositions à base d'EPDM

Référence	a	b	c	d
EPDM	175	175	175	175
SMB 012		5	10	15
ZnO	5	5	5	5
Acide stéarique	1,5	1,5	1,5	1,5
Noir	78	78	78	78
Plastifiant	12	12	12	12
Accélérateurs	2,5	2,5	2,5	2,5
Soufre	0,66	0,66	0,66	0,66

Dureté	48	45	44	43
Contrainte rupture (MPa)	18,7	20	18,9	18,7
<i>écart-type (MPa)</i>	0,4	0,6	0,7	0,3
Allongement rupture (%)	560	610	630	660
<i>écart-type (%)</i>	10	15	15	10
M50% (MPa)	0,74	0,65	0,6	0,6
M100% (MPa)	1,3	1,1	1	0,9
M200% (MPa)	3,6	3	2,5	2,7
M300% (MPa)	6,6	5,7	5,1	5
Déchirement delft (kN/m)	18,8	20	21,3	22,5
<i>écart-type (MPa)</i>	0,6	0,4	0,6	0,6
DRC 22h à 125°C ss 25%	40	40	39	40
Rebond (%) Zwick	63	62	61	60

Tableau 4 : Formulations type Végaprène

Référence	a	b
EPDM	100	100
PP	63	63
Noir	30	30
Plastifiant	70	70
ZnO	5	5
Acide stéarique	1	1
Vulcanisation	3,5	3,5
Protecteurs	1	1
Agents de mise en oeuvre	1,5	1,5
SBM 012		10

Dureté	77	71
Contrainte rupture (MPa)	5	5
<i>écart-type (MPa)</i>	<i>0,15</i>	<i>0,15</i>
Allongement rupture (%)	240	310
<i>écart-type (%)</i>	<i>15</i>	<i>25</i>
M50% (MPa)	3,21	2,48
M100% (MPa)	3,93	3,13

- 5 Les tableaux 3 et 4 montrent qu'il y a une amélioration de l'allongement et du déchirement Delft ce qui est important pour la mise en place et la résistance de la pièce.

Tableau 5 : Formulation type Végaprène 2

Référence	a	b
EPDM	100	100
PP	50	50
Plastifiant	30	30
Noir	30	30
ZnO	4	4
Peroxydes	4	4
Agent de mise en œuvre	6	6
SBM 012		15

Dureté	63	64
Contrainte rupture (MPa)	5,2	4,9
<i>écart-type (MPa)</i>	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>
Allongement rupture (%)	330	300
<i>écart-type (%)</i>	<i>10</i>	<i>10</i>
M50% (MPa)	2,3	2,4
M100% (MPa)	3,5	3,6
M300% (Mpa)	4,8	4,3
Déchirement Delft (kN/m)	10,8	11,2
DRC (22h à 125°C ss 25 %)	67	57

- 5 On constate à la lecture de ce tableau que l'allongement nécessaire à la mise en place est amélioré ainsi que la DRC à haute température.

## REVENDICATIONS

1. Composition réticulée à transformation thermoplastique comprenant :

- de 20 à 100 parties en poids d'au moins un élastomère (I),
- 5 - de 2 à 50 parties d'au moins un copolymère séquencé tribloc (II), et
- de 0 à 50 parties d'au moins une polyoléfine greffée (III).

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le  
copolymère séquencé tribloc (II) répond à la formule générale suivante Y-B-Y'  
10 dans laquelle :

B est un bloc élastomère, thermodynamiquement incompatible avec les blocs Y  
et Y',

Y et Y' ont ou n'ont pas la même composition chimique entre eux.

15 3. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que B est un  
bloc élastomère pouvant appartenir à la famille des polydiènes, polydiènes  
partiellement ou totalement hydrogénés, polyoléfines, polyacrylates à chaîne  
longue, polyurethanes polyethers tels que polyoxyéthylène ou  
polyoxypropylène et les élastomères nitriles.

20 4. Composition selon la revendication 3 caractérisée en ce que B est un  
polydiène obtenu par la polymérisation d'au moins un monomère choisi dans le  
groupe comprenant le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le  
1,3-pentadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène.

25 5. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que Y et Y'  
sont obtenus par la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi le  
styrène et ses dérivés, les méthacrylates d'alkyle à chaîne courte tels que le  
méthacrylate de méthyle, les monomères fonctionnels tels que l'acide acrylique,  
30 l'acide méthacrylique, le méthacrylate de glycidyle.

6. Composition selon la revendication 5 caractérisée en ce que Y est un  
bloc constitué majoritairement de styrène et que Y' est un bloc constitué  
majoritairement de méthacrylate de méthyle syndiotactique à un taux supérieur  
35 à 60 %.

7. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'élastomère est au moins un composé choisi dans le groupe contenant les caoutchoucs naturels, les caoutchoucs synthétiques, les EPM, les EPDM, les élastomères à polymérisation métallocène tels que les poly(octène/éthylène),  
5 les polyacrylates à chaînes longues ou les polyoléfines élastomères modifiés ou non.

8. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que la polyoléfine greffée est choisie dans le groupe comprenant les polyéthylènes, les  
10 polypropylènes et les poly(éthylène/propylène) greffés d'acide acrylique, d'anhydride maléique ou de méthacrylate de glycidyle.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle contient avant réticulation au moins un système de  
15 réticulation qui comprend un ou plusieurs agents de réticulation et un ou plusieurs promoteurs de réticulation.

10. Composition selon la revendication 9 caractérisée en ce que le système de réticulation comprend comme agent de réticulation un ou plusieurs  
20 peroxydes organiques choisis dans le groupe comprenant le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de 1,3-bis-(t-butylisopropyl)benzène, le peroxyde de 2,5-diméthyl-2,5-bis-t-butyl-hexane et le 1,1 bis- (t-butyl)-3,3,5-triméthyl-cyclohexane, et comme promoteurs(s) de réticulation un ou plusieurs composés choisis dans le groupe comprenant l'oxyde de zinc, l'acide stéarique,  
25 le N,N-m-phénylène dimaléimide, les cyanures de triallyle ou de triisoballyle, les diméthacrylates, les triméthacrylates, les dicarylates et les triacrylates.

11. Composition selon la revendication 9 caractérisée en ce que le système de réticulation est basé sur le soufre et comprend outre de l'oxyde de  
30 zinc et/ou de l'acide stéarique en tant que promoteurs de réticulation un ou plusieurs activateurs donneurs de soufre et éventuellement un agent anti-réversion.



12. Composition selon la revendication 9 caractérisée en ce que le système de réticulation comprend comme agent de réticulation une résine phénolique choisie parmi les résines méthyl phénolformaldéhyde et bromométhyl-phénolformaldéhyde alkylées réactives et comme promoteur de réticulation un polymère chloré éventuellement associé à de l'oxyde de zinc et/ou de l'acide stéarique.

13. Composition selon l'une des revendications 10 à 12 caractérisée en ce que l'agent de réticulation et le promoteur de réticulation sont présents à une teneur comprise entre 0,5 et 12 parties en masse pour 100 parties du mélange.

14. Composition réticulée selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant en outre un plastifiant et/ou des charges du type charges claires ou noirs de carbone et/ou des adjuvants.

15. Procédé de préparation d'une composition réticulée à transformation thermoplastique selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend le mélange d'au moins un élastomère, d'au moins un copolymère tribloc en présence éventuellement d'une polyoléfine greffée, d'un plastifiant, de charges et d'adjuvants et la réticulation de ce mélange par un système de réticulation approprié à une température convenablement choisie.

16. Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce qu'il comprend la réticulation à une température comprise entre 150 et 200°C.

17. Procédé selon la revendication 15 ou 16 caractérisé en ce que la réticulation est opérée pendant un temps compris entre 1 et 15 minutes.

18. Joints et garnitures comprenant une composition réticulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

19. Utilisation des joints et garnitures d'isolation et/ou d'étanchéité selon la revendication 18 dans le bâtiment.

20. Utilisation des joints et garnitures d'isolation et/ou d'étanchéité selon la revendication 18 dans l'industrie automobile.

21. Conduits tels que tubes, tuyaux, tubulures, raccords comprenant une  
5 composition réticulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

